



**РОССИЙСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.И.
ПИРОГОВА**
ХИМИЯ

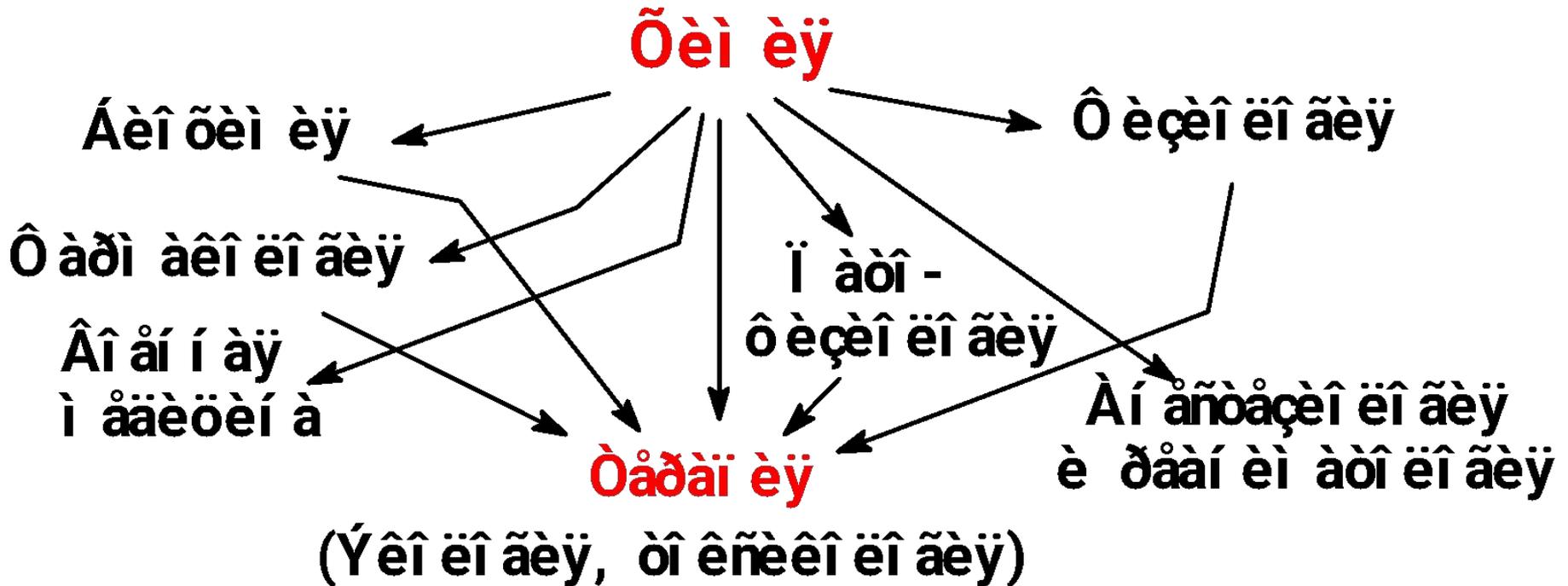
**Курс лекций
для студентов лечебного и педиатрического
факультетов 2018/19 уч. год**

Кафедра химии лечебного факультета

Лекции читает доцент Бесова Елена Александровна

Химия в медицинском вузе

— фундаментальная общетеоретическая естественно-научная дисциплина



Задача химии – заложить физико-химическую основу и молекулярный уровень изучения функционирования систем живого организма в норме и при патологиях.



**РОССИЙСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.И.
ПИРОГОВА
ХИМИЯ**

Лекция 1

**Классификация дисперсных систем
Коллигативные свойства растворов
Растворимость газов в воде
Термодинамика**

1. Классификация дисперсных систем

Дисперсность (раздробленность) — степень измельчения вещества.

Дисперсная фаза — часть системы, которая находится в измельченном состоянии.

Дисперсионная среда — однородная среда, в которой распределена дисперсная фаза.

а) По фазовому составу:

Гомогенные дисперсные системы — степень измельчения дисперсной фазы на уровне молекул или ионов (газовые смеси, истинные растворы).

Гетерогенные дисперсные системы — между дисперсной фазой и дисперсионной средой существует поверхность раздела фаз.

б) По размеру частиц дисперсной фазы:

Нанодисперсные системы (коллоидные дисперсные системы, ультрамикроретерогенные системы, золи) — размеры частиц дисперсной фазы от 1 до 100 нанометров (10^{-9} – 10^{-7} м).

Микрогетерогенные системы — размеры частиц дисперсной фазы от 100 до 10000 нанометров (10^{-6} – 10^{-5} м).

Грубодисперсные системы — размеры частиц дисперсной фазы от 10^{-4} м.

в) По структуре:

Свободнодисперсные системы — частицы дисперсной фазы свободно перемещаются по всему объему системы.

Связнодисперсные системы — частицы дисперсной фазы не могут перемещаться в дисперсионной среде.

г) По агрегатному состоянию:

Тип систем	Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Название
г/ж	газ	жидкость	пена
ж/ж	жидкость	жидкость	эмульсия
т/ж	твердое вещество	жидкость	суспензия
ж/г	жидкость	газ	аэрозоль (туман)
т/г	твердое вещество	газ	аэрозоль (дым)

д) По взаимодействию между дисперсной фазой и дисперсионной средой:

г/г	газ	твердое вещество	пемза, губка
т/т	твердое вещество	твердое вещество	порошок

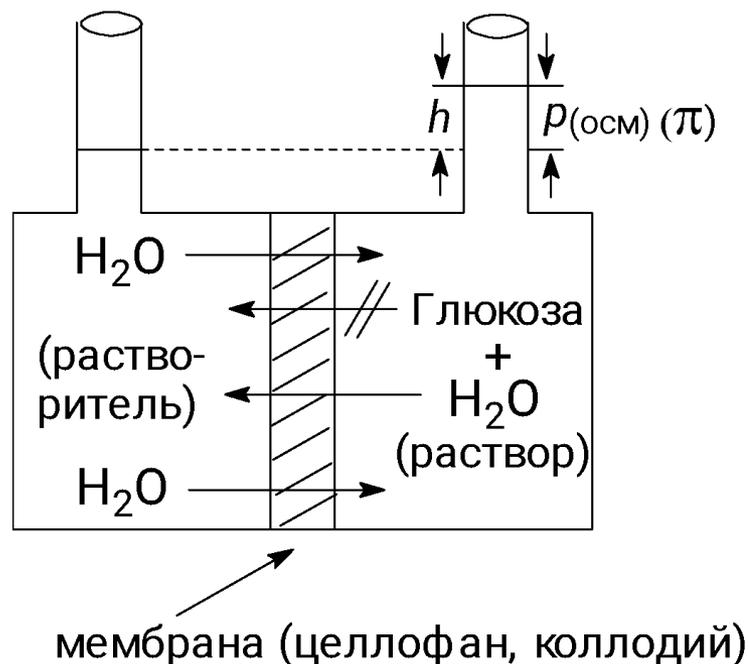
Лиофильные (гидрофильные) системы — взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой достаточно велико

Лиофобные (гидрофобные) системы — взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой мало

2. Коллигативные свойства растворов

Коллигативными называют свойства растворов, которые не зависят от природы растворенных частиц, а зависят только от их концентрации.

Осмоз



Осмоз – самопроизвольный переход (диффузия) растворителя через мембрану из той части системы, где концентрация растворенного вещества ниже, в ту часть системы, где она выше.

Осмотическое давление раствора (π) – давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы предотвратить проникновение в него растворителя; мера стремления растворенного вещества к равномерному распределению во всем объеме растворителя.

Уравнение Вант-Гоффа:

$$\pi = cRT$$

c – молярная концентрация; R – универсальная газовая постоянная, 8.31 кПа·л/моль·К; T – абсолютная температура, К

Для раствора **одного** неэлектролита c – его концентрация

Для раствора **одного** электролита с концентрацией c :

$$\pi = icRT$$

i – изотонический коэффициент Вант-Гоффа, i – число ионов, образуемых электролитом.

(NaCl, $i = 2$; CaCl₂, $i = 3$; Na₃PO₄, $i = 4$)

Для раствора, содержащего несколько растворенных веществ:

$$\pi = c_{\text{осм}} RT \quad \tilde{n}_i \tilde{m}_i - \hat{i} \tilde{n}_i \hat{i} \text{ ёүді } \hat{i} \tilde{n}_i \hat{i}$$

Осмолярность (осмомолярность) — суммарная концентрация кинетически независимых частиц в растворе (кроме молекул растворителя)

Плазма крови (при 37°C)

$$c_{\text{осм}} \approx 0.29\text{--}0.30 \text{ моль/л}$$

$$\pi \approx 740\text{--}780 \text{ кПа (0.74--0.78 мПа, 7.3--7.7 атм)}$$

$$(1 \text{ атм} = 0.1013 \text{ мПа} = 101.3 \text{ кПа})$$

$$\pi_{\text{р-ра А}} = \pi_{\text{р-ра В}} \quad \text{изотонические растворы}$$

0.15 М (0.9%) раствор NaCl;
0.3 М (4.5–5.0%) р-р глюкозы } изотонические
растворы

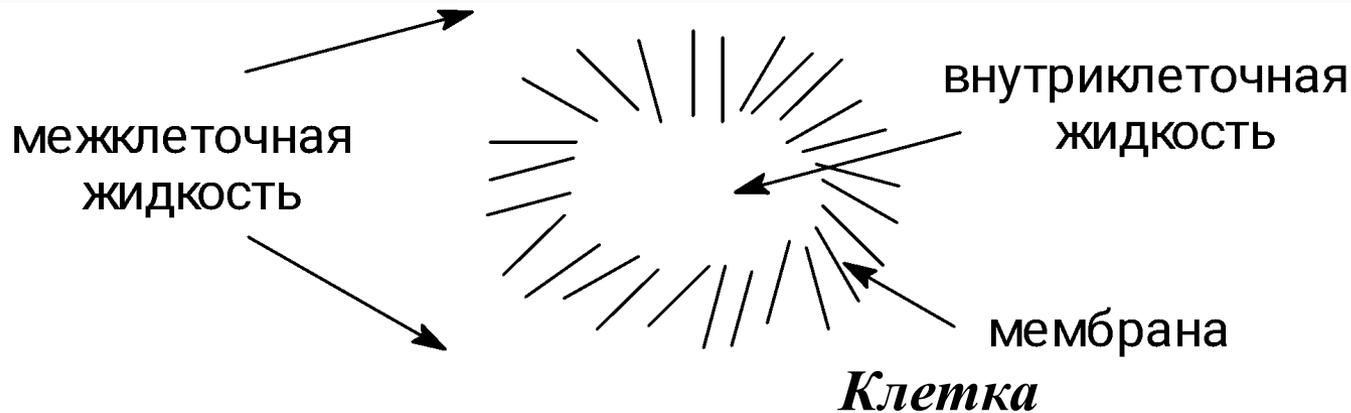
$$\pi_{\text{NaCl}} = icRT = 2 \cdot 0.15 \cdot 8.31 \cdot 310 \approx 750 \text{ кПа}$$

$$\pi_{\text{глюкозы}} = cRT = 0.3 \cdot 8.31 \cdot 310 \approx 750 \text{ кПа}$$

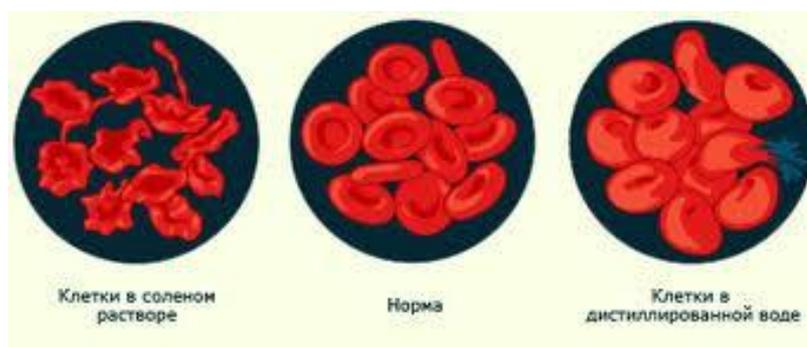
$$\pi_{\text{р-ра А}} > \pi_{\text{р-ра В}}$$

А – гипертонический; В – гипотонический

Биологическое значение осмотического давления



- **Тургор клетки** (упругость)
- **Плазмолиз** – сморщивание клеток (в гипертоническом растворе, конц. NaCl)
- **Лизис** – набухание и разрыв оболочек клеток (в гипотоническом растворе, дист. H₂O)
- **Гемолиз** – лизис в случае эритроцитов (7.5 → 4.0–3.0) (гемоглобин окрашивает воду в красный цвет)



Другие коллигативные свойства растворов:

— понижение парциального давления пара растворителя над раствором

Парциальное давление газа в газовой смеси — давление, которое оказывал бы данное количество газа, если бы он занимал весь объем

— повышение температуры кипения растворов (температура кипения сахарного сиропа с массовой долей сахара 75% 108 °С)

— понижение температуры замерзания растворов по сравнению с чистым растворителем (температура замерзания плазмы крови – 0,55 °С)

3. Растворимость газов в жидкостях

Закон Генри

(применим, если отсутствует химическое взаимодействие между газом и растворителем)

При постоянной температуре растворимость газа в определенном объеме жидкости прямо пропорциональна парциальному давлению газа над жидкостью

$$c(X) = K_f(X) \cdot p(X)$$

$c(X)$ – концентрация газа в насыщенном растворе, моль/л;

$p(X)$ – парциальное давление газа над раствором;

$K_f(X)$ – постоянная Генри для газа X, моль/л·Па, (зависит от природы газа, растворителя и температуры)

$p(\text{CO}_2)$ над плазмой крови в норме = 40 мм рт. ст.;

Закон Сеченова

(для раствора газа в растворе электролита)

Растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов понижается.

$$c(X) = c_0(X) \cdot e^{-K_c \cdot C_{эл}}$$

$c(X)$ – молярная концентрация газа в насыщенном растворе в присутствии электролита, моль/л;

c_0 – молярная концентрация газа в насыщенном растворе в чистом растворителе;

K_c – константа Сеченова;

$C_{эл}$ – молярная концентрация электролита в растворе.
(в плазме ≈ 154 ммоль/л)

Биологическое значение законов Генри и Сеченова

- изменение растворимости газов в крови при изменении давления;

гипербарическая оксигенация;



- кессонная болезнь;



Введение в химическую термодинамику

Термодинамика химического равновесия

Термодинамика – учение о взаимных переходах различных форм энергии

Основные понятия химической термодинамики:

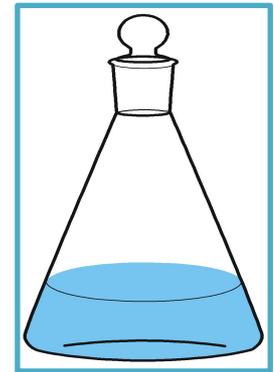
Термодинамическая система – достаточно большая совокупность объектов, отделенная от окружающей среды реальной или воображаемой поверхностью.

Окружение или окружающая среда — это часть материального мира за пределами условно выделенной из него *термодинамической системы*. Окружение включает все остальные объекты, которые могут оказывать влияние на исследуемую систему.

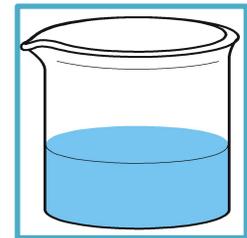
Изолированная система – система, которая не обменивается со своим окружением ни энергией (теплотой или работой), ни веществом.



Закрытая (замкнутая) система – система, которая обменивается со своим окружением энергией, но не веществом



Открытая (незамкнутая) система – система, которая обменивается со своим окружением и энергией, и веществом



Фаза – совокупность всех однородных по составу и физико-химическим свойствам частей системы, отделенных четкой и определенной поверхностью раздела. При переходе через поверхность раздела свойства системы изменяются скачкообразно.

Гомогенная система – однородна и не имеет внутри себя поверхностей раздела между частями, отличающимися по физико-химическим свойствам.

Гетерогенная система – состоит из отдельных частей (*фаз*), отличающихся по свойствам и имеющих поверхности раздела.

Состояние системы – определяется совокупностью физико-химических свойств (*термодинамических параметров и термодинамических функций*), которыми она обладает в данный момент.

Термодинамические параметры (измеряемые величины) подразделяют на:

Экстенсивные – прямо пропорциональные количеству вещества системы, т.е. складывающиеся при объединении систем (масса, объем и др.)

Интенсивные – не зависят от количества вещества системы; выравниваются при объединении систем (давление, температура, концентрация)

Термодинамические функции (неизмеряемые величины) зависят от термодинамических параметров системы

Функции состояния – зависят только от состояния, в котором находится система и не зависят от пути, по которому система пришла к данному состоянию (например, внутренняя энергия)

Функции перехода – зависят от пути, по которому система пришла к данному состоянию (например, работа)

Типы состояния системы:

- **равновесное** (происходящие внутри системы встречные процессы протекают с одинаковой скоростью). Параметры системы не изменяются. Не происходит обмена веществом и энергией между системой и окружающей средой.
- **стационарное** (непрерывный обмен веществом и энергией с окружающей средой). Параметры системы не изменяются.
- **неравновесное или переходное** (параметры системы изменяются во времени). Значения параметров стремятся к равновесным.

Живой организм в каждый момент времени находится в неравновесном состоянии; в достаточно большом интервале времени состояние организма приближается к стационарному.

Процесс – переход системы из одного состояния в другое, характеризующийся изменением хотя бы одного параметра.

Самопроизвольный процесс – может происходить без затраты энергии на его протекание.

Несамопроизвольный процесс – может происходить только с затратой энергии, поступающей из окружающей среды или высвобождающейся за счет другого процесса.

Изотермический процесс – происходит при постоянной температуре.

Изобарный процесс – происходит при постоянном давлении.

Изохорный процесс – происходит при постоянном объеме.

Адиабатический процесс – происходит без обмена энергией с окружающей средой.

В условиях живого организма практически всегда происходят *изобарно-изотермические* процессы.

Наиболее важные функции состояния:

Внутренняя энергия (U) – общий запас энергии, обусловленный всеми видами движений и взаимодействий составляющих ее молекул, атомов, ионов и элементарных частиц.

Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно, можно рассчитать только ее изменение (ΔU) в каком-либо процессе.

Количество энергии и работы измеряется в **джоулях (Дж)**. Часто пользуются также внесистемной единицей — **калорией (кал)**. 1 кал = 4,184 Дж (соответственно, 1 Дж = 0,23901 кал).

Энергии в 1 кал достаточно для нагрева 1 г воды на 1 °С

Внутренняя энергия изолированной системы постоянна ($\Delta U = 0$)

Энтальпия (H) – $H = U + pV$

Абсолютное значение энтальпии также определить невозможно.

Изменение энтальпии (ΔH) соответствует тепловому эффекту термодинамического процесса (химической реакции).

$\Delta H < 0$ – экзотермическая реакция (выделение тепла $+Q$).

$\Delta H > 0$ – эндотермическая реакция (поглощение тепла $-Q$).

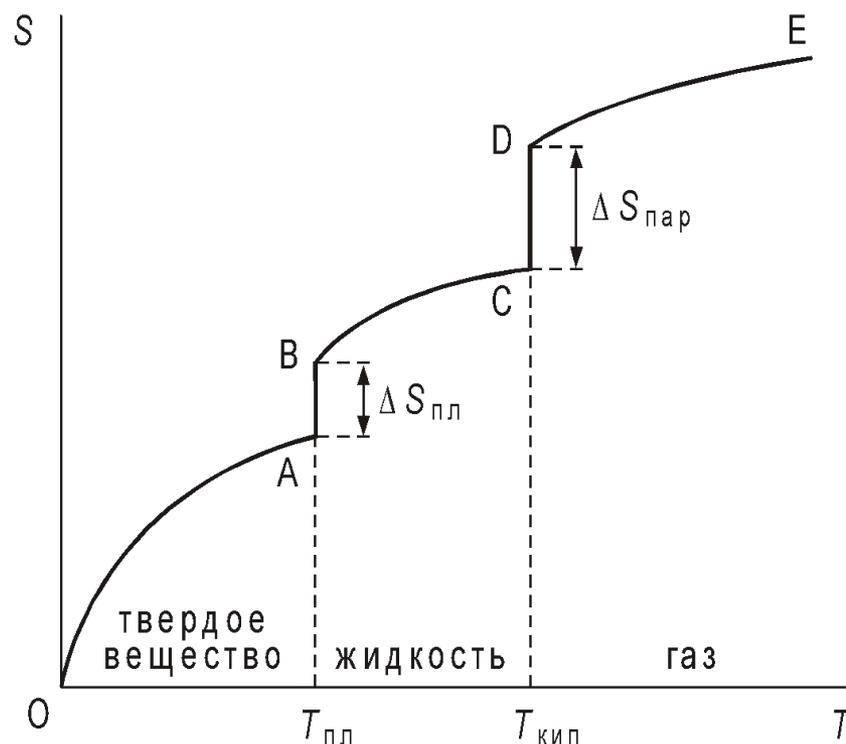
Для изобарного процесса ($p = \text{const.}$) $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$.

Первый закон термодинамики – теплота, подведенная к системе расходуется на увеличение внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил.

Энтропия (S) – мера неупорядоченности системы

При абсолютном нуле ($T = 0 \text{ K}$) энтропия идеального кристалла равна нулю.

Для изотермического обратимого процесса $\Delta S = Q/T$.



Качественная оценка энтропии

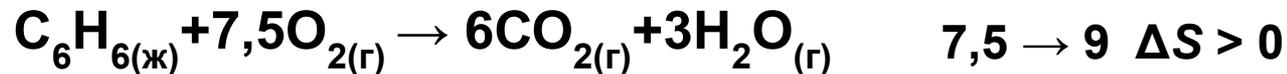


твердое тело < жидкость < газ

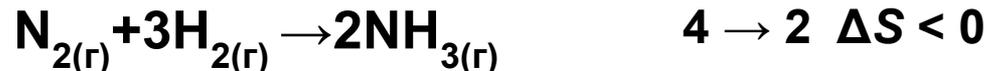
При объединении нескольких одинаковых систем их энтропии складываются

При объединении нескольких различных систем энтропия объединенной системы > суммы отдельных систем.

Если в результате химической реакции количество вещества газообразных веществ увеличивается, энтропия тоже увеличивается:



Если в результате химической реакции количество вещества газообразных веществ уменьшается, энтропия тоже уменьшается:



Энергия Гиббса (свободная энергия) (G) – $G = H - TS$

Изменение энергии Гиббса при переходе из одного состояния в другое:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

позволяет судить о возможности самопроизвольного протекания процесса в данном направлении.

Если в изобарно-изотермических условиях:

$\Delta G < 0$ – процесс может протекать самопроизвольно (экзэргонический процесс)

**$\Delta G > 0$ – процесс не может протекать самопроизвольно, для его осуществления необходим подвод энергии извне.
(эндэргонический процесс)**

$\Delta G = 0$ – система находится в состоянии равновесия (прямой и обратный процессы протекают с равными скоростями)

Определение направления протекания реакций в зависимости от знаков ΔH и ΔS

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔH	ΔS	ΔG	Направление самопроизвольного протекания реакции	Примеры
-	+	-	Возможна при любых температурах	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж}) + 7,5\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 6\text{CO}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
+	-	+	Невозможна при любых температурах	$\text{N}_2(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{г})$
-	-	\pm	Возможна при низких температурах	$\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{г})$
+	+	\pm	Возможна при высоких температурах	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{г})$

Термодинамические расчеты

Стандартные условия:

- все вещества являются химически чистыми и соответствуют приводимой химической формуле;
- твердые и жидкие вещества находятся в устойчивых для данных условий агрегатных состояниях и аллотропных модификациях;
- количества веществ равны 1 моль или вещества в растворе содержатся в количестве 1 моль на 1000 г растворителя ≈ 1 моль/л;
- давление постоянно и равно 101,325 кПа (1 атм);
- температура постоянна и может иметь любое значение; обычно выбирается равной 25 °C (298,15 K).

Стандартные биологические условия:

pH = 7, температура часто выбирается 37 °C (310 K)

Таблицы с термодинамическими данными

Теплота образования вещества – тепловой эффект реакции образования 1 моль из простых веществ в стандартных условиях



$$\Delta_f H^0_{298}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{ж}}) = - 277 \text{ кДж/моль}$$

Теплота образования простого вещества = 0

Теплота сгорания вещества – тепловой эффект реакции сгорания 1 моль вещества в стандартных условиях



$$\Delta_c H^0_{298}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}_{\text{ТВ}}) = - 981 \text{ кДж/моль}$$

Энергия Гиббса образования вещества – $\Delta_f G^0_{298}$

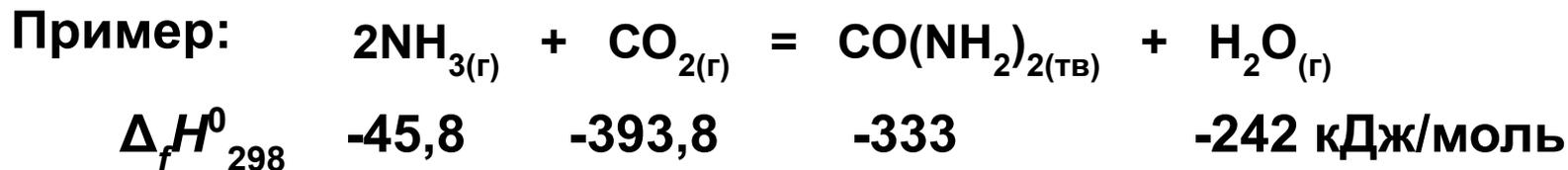
Энтропия вещества в стандартных условиях – S^0_{298}

ЗАКОН ГЕССА — тепловой эффект реакции зависит только от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов и не зависит от пути, по которому реакция протекает

1-е следствие: расчет теплового эффекта реакции по теплотам образования

$$\Delta_{\text{реакции}} H_T^0 = \sum_j \nu_j \Delta_f H_T^0 (B_j) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_T^0 (A_i)$$

A_i — исходные вещества, B_j — продукты реакции, а ν_i и ν_j — соответствующие им стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.



$$\Delta_{\text{реакции}} H_{298}^0 = (-333 - 242) - [-(2 \times 45,8) - 393,8] = -89,6$$

кДж/моль

Аналогичным образом рассчитываются $\Delta_{\text{реакции}} G_{298}^0$ и $\Delta_{\text{реакции}} S_{298}^0$

2-е следствие: расчет теплового эффекта реакции по теплотам сгорания

$$\Delta_{\text{реакции}} H^0_T = \sum_i \nu_i \Delta_c H^0_T (A_i) - \sum_j \nu_j \Delta_c H^0_T (B_j)$$

A_i — исходные вещества, B_j — продукты реакции, а ν_i и ν_j — соответствующие им стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Пример:



$$\Delta_c H^0_{298} \quad -3268 \quad -1300 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_{\text{реакции}} H^0_{298} = \Delta_c H^0_{298} (\text{C}_6\text{H}_{6(\text{ж})}) - 3 \Delta_c H^0_{298} (\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})}) =$$

$$-3268 - (3 \times -1300) = 632 \text{ кДж / моль}$$

Термодинамическое сопряжение — протекание эндэргонической реакции ($\Delta G > 0$) за счет энергии другой (экзэргонической) реакции ($\Delta G < 0$)

Макроэргические соединения — вещества, $\Delta G^{0'}_{\text{гидролиза}}$ которых превышает ≈ -30 кДж/Моль. АТФ, креатинфосфат, фосфоенолпируват и др. ($\Delta G^{0'}$ — изменение в стандартных биологических условиях)

Пример:

глюкоза + фосфат \rightarrow глюкозо-6-фосфат + H_2O ; $\Delta_{\text{реакции}} G^0 = +13,8$ кДж

Реакция эндэргоническая, самопроизвольное протекание в стандартных условиях невозможно.

АТФ + H_2O \rightarrow АДФ + фосфат; $\Delta_{\text{реакции}} G^0 = -30,5$ кДж.

Реакция экзэргоническая, самопроизвольное протекание возможно

Суммарная реакция:

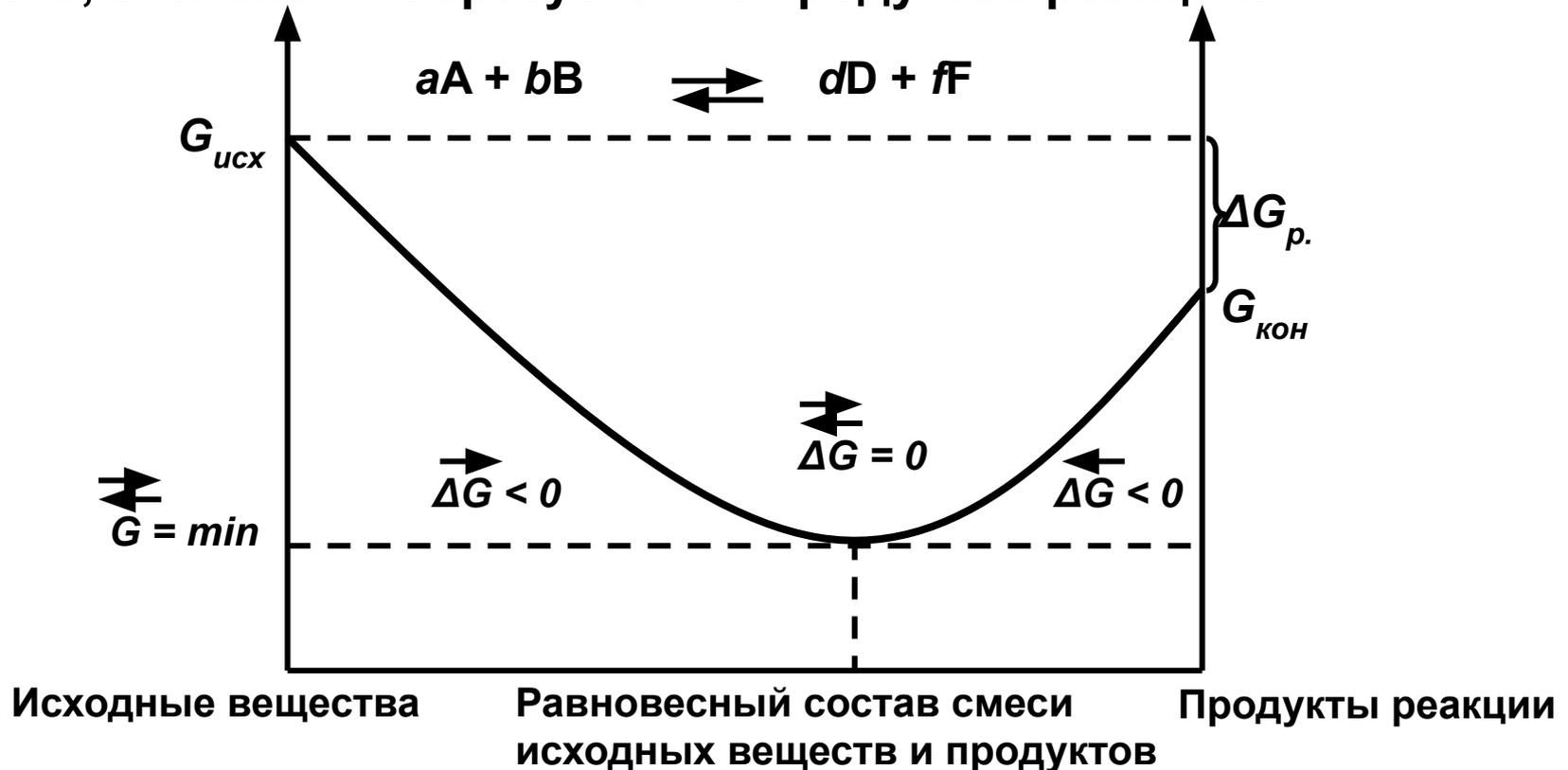
глюкоза + АТФ \rightarrow глюкозо-6-фосфат + АДФ

$\Delta_{\text{реакции}} G^0 = +13,8 + (-30,5) = -16,7$ кДж

Реакция экзэргоническая, самопроизвольное протекание возможно

Любая термодинамическая система стремится к **состоянию равновесия — состоянию**, при котором энергия Гиббса (G) системы принимает минимальное возможное значение.

Химическое равновесие — такое состояние системы реагирующих веществ, при котором за определенный интервал времени в химическую реакцию вступают точно такие же количества веществ, сколько их образуется из продуктов реакции.



Особенности равновесного состояния

1. **Динамический характер**: прямая и обратная реакции не прекращаются, а идут с равными скоростями относительно одного и того же вещества;
2. **Постоянство состояния во времени** при неизменных внешних условиях;
3. **Подвижность равновесия** – смещение равновесия при изменении внешних условий;
4. Возможен **двусторонний** подход к состоянию равновесия.

Концентрации реагирующих веществ в условиях химического равновесия называют **равновесными концентрациями** и часто обозначают химической формулой вещества, заключенной в квадратные скобки. Например, для обратимой реакции



равновесные концентрации реагентов обозначаются $[\text{N}_2]$, $[\text{H}_2]$ и $[\text{NH}_3]$.

Константа химического равновесия — количественная характеристика положения химического равновесия

В общем виде для обратимой реакции



константа равновесия, выраженная через концентрации (K_c) равна

$$K_c = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b} \quad (\text{закон действующих масс})$$

Для **гомогенного** равновесия (**все вещества находятся либо в газовой, либо в однородной жидкой фазе**) в выражении для константы участвуют концентрации всех веществ.

Для равновесия в **разбавленном растворе** концентрация растворителя, участвующего в равновесии, обычно считается постоянной и вносится в значение K_c

Для **гетерогенного** равновесия в выражении для константы участвуют только концентрации веществ, находящихся в однородной (газовой или жидкой) среде .

Значение константы данного химического равновесия определяется **природой реагирующих веществ**, зависит только от температуры и не зависит от концентраций реагирующих веществ и от давления.

Связь константы равновесия с энергией Гиббса реакции

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_c$$

Где $\Delta_r G_T^0$ — значение изменения энергии Гиббса для прямой реакции в стандартных условиях

Если $T = 298$ К, то это уравнение можно записать следующим образом:

$$\Delta_r G_{298}^0 = -0,008315 \times 298,15 \times 2,303 \lg K_c \approx -5,71 \lg K_c \text{ [кДж]}$$

Качественная оценка направления реакции при заданных концентрациях, если известна K_c

$$P_c = \frac{c(D)^d c(E)^e}{c(A)^a c(B)^b}$$

P_c - стехиометрическое соотношение реальных неравновесных концентраций веществ в данный момент.

При движении химической системы к равновесию $P_c \rightarrow K_c$

Если $P_c < K_c$ реакция идет слева направо \rightarrow концентрации продуктов увеличиваются, а концентрации исходных веществ уменьшаются, достигая равновесных и P_c становится равным K_c

Если $P_c > K_c$ реакция идет в обратном направлении \leftarrow концентрации продуктов уменьшаются, а концентрации исходных веществ становятся больше

Уравнение изотермы химической реакции

$$\Delta G_{\text{р-ции}} = -RT \ln K_c + RT \ln \Pi_c \quad \text{или} \quad \Delta G_{\text{р-ции}} = RT \ln \frac{\Pi_c}{K_c}$$

$\Delta G_{\text{р-ции}}$ – изменение энергии Гиббса в процессе достижения равновесия

ПРИМЕР качественной оценки определения направления обратимой реакции: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \quad K_c = 10^{-5}$

С, моль/л 10^{-2} 10^{-4} 10^{-4}

$\Pi_c = 10^{-4} \times 10^{-4} / 10^{-2} = 10^{-6}$, $K_c > \Pi_c$, идет прямая реакция (диссоциация).

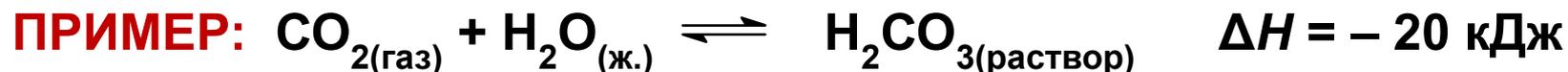
Расчет ΔG по изотерме химической реакции при 298К

$$\Delta G = -5,7 \lg 10^{-5} + 5,7 \lg 10^{-6} = 28,5 - 34,2 = -5,7 \text{ кДж}$$

Значение ΔG также указывает на самопроизвольное протекание прямого процесса

Смещение химического равновесия — переход из одного равновесного состояния в другое

Принцип Ле Шателье-Брауна — если на систему, находящуюся в равновесии оказывается какое-либо внешнее воздействие, то равновесие смещается таким образом, чтобы уменьшить это воздействие



Давление: $p \uparrow$ чтобы понизить возросшее давление \rightarrow ; $p \downarrow \leftarrow$

Концентрация: $c_{(\text{CO}_2)} \uparrow$ чтобы понизить концентрацию \rightarrow ; $c \downarrow \leftarrow$

Температура (прямая реакция экзотермическая, обратная – эндотермическая): $T \uparrow$ при повышении температуры в систему вносится тепло, чтобы его поглотить идет эндотермический процесс \leftarrow ; $T \downarrow$ тепло отбирается из системы \rightarrow